



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 767140

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 20.07.78 (21) 2646236/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 30.09.80. Бюллетень № 36

Дата опубликования описания 30.09.80

(51) М. Кл.³

С 08 G 77/06

(53) УДК 678.84
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

А. А. Жданов, Б. Г. Завин и О. Г. Блохина

(71) Заявитель

Ордена Ленина институт элементоорганических соединений
АН СССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАУЧУКОПОДОБНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Изобретение относится к области сополимерной химии, точнее к получению привитых каучукоподобных сополимеров, которые могут найти применение в области синтетического каучука, при получении пленочных покрытий электроизоляционного назначения, в производстве резинотехнических и кабельных изделий, в промышленности строительных материалов и в других областях народного хозяйства.

Известен взятый за прототип способ получения привитых каучукоподобных сополимеров сополимеризацией низкомолекулярного диорганосилоксанового каучука со стиролом при нагревании в среде органического растворителя в присутствии инициатора — динитрила изомасляной кислоты [1].

Такой способ имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих возможности его промышленного применения. Способ недостаточно технологичен вследствие того, что процесс радикальной полимеризации чрезвычайно чувствителен к присутствию примесей в реакционной среде, и в частности — к наличию следов кислорода. Из-за этого возникает необходимость

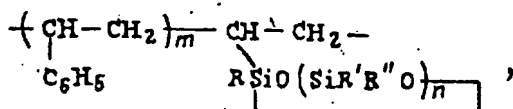
тщательной очистки мономеров от примесей и от растворенного воздуха. Кроме того, процесс сополимеризации необходимо проводить в вакууме или в тщательно очищенной от следов воздуха инертной атмосфере, что очень усложняет технологию получения сополимеров. Другим недостатком существующего способа является опасность структурирования в процессе, т. е. образование нерастворимого продукта вследствие неконтролируемой прививки полистирольных цепей по CH_3 -группам используемого метил(винил)силоксана. Структурированные продукты практически не перерабатываются и не представляют практической ценности в качестве эластомеров для получения резиновых смесей и материалов на их основе. То же относится и к сильно разветвленным и частично сшитым продуктам, однако еще не достигшим стадии структурирования. Такие продукты имеют много центров ветвлений, хаотически распределенных вдоль цепи, вследствие чего они хуже перерабатываются, плохо совмещаются с ингредиентами резиновых смесей и с органическими растворителями, обладают пониженной

BEST AVAILABLE COPY

ценностью как эластомеры, а материалы на их основе имеют ухудшенные физико-механические свойства.

Цель изобретения — упрощение технологии процесса, регулирование степени прививки и получение растворимых сополимеров, способных к дальнейшей переработке методами горячей и холодной вулканизации.

Поставленная цель достигается тем, что по предлагаемому способу проводят ионную сополимеризацию олигостиролкарбоциклоксилосилана общей формулы



где $m = 1-50$, $n = 2, 3$,

$\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ — метил, фенил с диорганосилоксанами при соотношении (вес.%) 2,5–47,0:53,0–97,5 соответственно и процесс проводят при 80–130°C.

Возможно проведение процесса сополимеризации указанных олигомеров со смесью диорганосилоксанов различного строения или с диорганосилоксанами смешанного состава. В этих случаях образуются привитые сополимеры, полиорганосилоксановые цепи которых содержат разнородные силоксановые звенья.

Сущность способа заключается в том, что олигостиролкарбоциклоксилосиланы приведенной формулы нагревают в растворе в присутствии ионного инициатора и проводят сополимеризацию с мономерными диорганосилоксанами. В роли ионных инициаторов используют соединения кислого и основного характера, аналогичные используемым при синтезе обычных силоксановых каучуков, например производные щелочных металлов и замещенных аммониевых и фосфониевых солей (гидроксиды, силанолы, алкоксиды, фториды, серная кислота и ее соли, галогениды бора, алюминия, титана, железа). Выбор инициатора полимеризации определяется природой используемого диорганосилоксана. В тех случаях, когда полимеризацию проводят с органоциклоксилосилоксанами, содержащими группировки SiH , предпочтительнее кислые катализаторы, тогда как в случае органоциклоксилосилоксанов, содержащих арильные заместители SiAr вместо кислых катализаторов, расщепляющих группировки SiAr , более целесообразно использование основных катализаторов полимеризации.

Концентрации используемых инициаторов аналогичны используемым при синтезе обычных силоксановых каучуков.

Полимеризацию проводят в среде органических растворителей, применяемых при синтезе силоксановых каучуков, например в толуоле, бензоле, бензине, ксилоле, гентане.

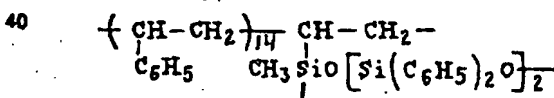
Режим проведения сополимеризации определяется типом применяемого органоциклоксилосилана и природой ионного инициатора полимеризации. При использовании напряженных органоциклоксилосилоксанов, а также в случае применения кислотных инициаторов и производных аммониевых и фосфониевых солей процесс сополимеризации проводят при умеренных температурах — до 120°C, тогда как менее напряженные органоциклоксилосиланы и прочие катализаторы основного характера требуют более высоких температур — от 110°C и выше.

Наличие инертного растворителя в зоне реакции способствует лучшей совместимости используемых реагентов, в особенности на начальных стадиях процесса, тормозит развитие побочных реакций при глубоких стадиях превращения и тем самым благоприятствует получению сополимеров более однородного состава.

Полученный после проведения реакции раствор нейтрализуют (стоперируют), связывая остатки инициатора, после чего сополимер выделяют или осаждением избытком метилового (этилового) спирта, или удалением растворителя и последующей сушкой. Готовый продукт дополнительно вакуумируют от остатков растворителя и осадителя в вакуум-сушильном аппарате при температурах до 140°C и давлении 1–2 мм рт. ст.

Полученные сополимеры характеризуются содержанием диорганосилоксановых звеньев (методами ЯМР-спектроскопии), содержанием кремния (методом элементного анализа) и характеристической вязкостью, определяемой в растворе толуола при 25°C.

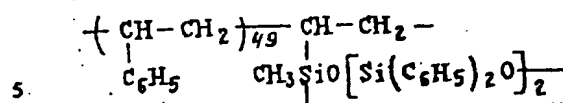
Пример 1. В колбу, снабженную мешалкой и отверстием для отбора проб, помещают 0,69 г олигостиролкарбоциклоксилосилана



0,034 г гидроокиси калия, 4,6 мл толуола. Колбу с реакционной массой нагревают в термостате при 110°C в течение 0,5 ч при постоянном перемешивании. Затем вводят 2,25 г октаметилциклотетрасилоксана $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$ (из расчета 100 звеньев $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -на 1 карбоциклоксилосилоксановое звено в цепи олигомера). Полученную смесь перемешивают при 110–120°C в течение 40 ч. Удельная вязкость реакционной массы постепенно нарастает и достигает величины 0,75 дл/г (1%-ный раствор в толуоле при 25°C).

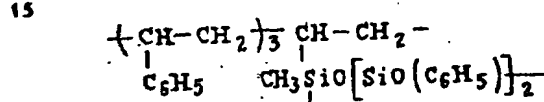
Реакционную массу разбавляют толуолом, после чего выделяют полимер переосаждением, прибавляя двукратный объем этанола. Переосаждение повторяют дважды. После высушивания в вакууме получают эластичный каучукоподоб-

примёрам 1 и 2, из 0,39 г олигостиролькло-
карбосилоксана



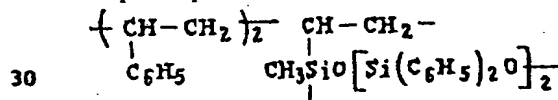
0,016 г гидроокиси калия и 1,28 г гексамети-
лциклотрисилоксана $[(CH_3)_2SiO]_3$ в 3,3 мл то-
луола после 11 ч нагревания при 110-115°C
получен эластичный каучукообразный сополимер
(выход 68%).

Пример 5. По методике, аналогичной приведенной в примере 1 и 2, из 0,37 г олиго-стиролкарбоэпсилосилксана формулы



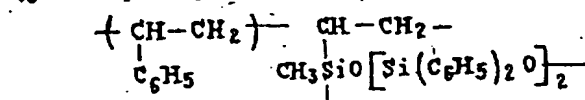
20 0,068 г гидроокиси тетраметиламмония, 4,68 г приметилтрифенилшклотрисилоксана в присутствии 17,7 мл толуола после 8,5 ч нагревания при 110°C с выходом 36,7% (по данным гел-хроматографии) получен сополимер с удельной вязкостью 0,41 дл/г.

25 П р и м е р 6. По методике, аналогичной приведенной в примере 1 и 2, из 0,21 г олигостиролкарбоциклоксилосана строения



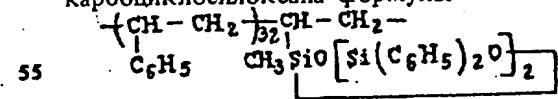
35 7,21 г триметилтрифенилщиклотрисилоксана, 0,090 г гидроокиси тетраметиламмония в растворе 22,4 мл толуола после 8,0 ч нагревания получен жидкий сополимер с удельной вязкостью 0,23 дл/г и выходом 42% (по данным гель-хроматографии).

Пример 7. По методике, аналогичной приведенной в примере 1 и 2, из 0,17 г олигостиролкарбоциклоксилосана строения



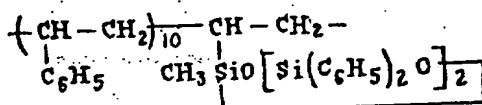
45 5,27 г тетраметилциклотетрасилоксана, 0,073 г H_2SO_4 (60 вес.%) в 286 мл толуола после 13 ч нагревания при $80^\circ C$ получен вязкий сополимер с удельной вязкостью 0,19 дл/г и выходом 57,6% (по данным гель-хроматографии).

Пример 8. По методике, аналогичной примерам 1 и 2, загружено 0,43 г олигостирол-карбодиклосилоксана формулы



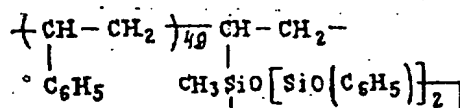
0,066 г гидроокиси калия и 6,21 г октаметилциклотетрасилоксана в растворе 7,5 мл толуола. После 40 ч перемешивания при 110-117°С

Пример 2. В прибор, аналогичный описанному в примере 1, помещают 0,51 г олигостиролкарбоциклоксилосана формулы



0,018 г гидроокиси калия, прибавляют 2,6 мл толуола. После 1 ч перемешивания при 110°C добавляют 1,32 г октаметилциклотетrasilоксана (из расчета 56 звеньев на одно карбоцикло-силоксановое звено в цепи олигомера). Реакционную массу перемешивают 30 ч, постепенно повышая температуру до 117-120°C и частично отгоняя растворитель. Контроль за ходом реакции осуществляют по изменению удельной вязкости 1%-ного раствора пробы реакционной смеси в толуоле. После двукратного переосаждения получен эластичный сополимер с выходом 65%, удельной вязкостью 0,55 дл/г, содержащий Si 30%.

Пример 3. В прибор, аналогичный описанному в примере 1, помещают 0,39 г олигостиролкарбоциклоксилосана формулы

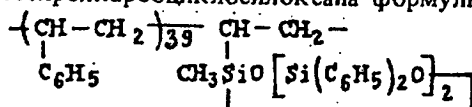


0,016 г гидроокиси калия и 3,3 мл толуола. После 20 мин перемешивания при 110°C добавляют 1,23 г октаметилциклотетрасилоксана. Реакционную массу перемешивают 20 ч с постепенным подъемом температуры до 115-117°C. Контроль за ходом реакции осуществляют по изменению вязкости. Через 3 ч нагревания удельная вязкость 1%-ного раствора пробы реакционной смеси в толуоле составляет 0,20 дл/г, в дальнейшем вязкость возрастает до 0,60 дл/г. После двукратного переосаждения двойным объемом из разбавленного раствора выделен белый эластичный каучукоподобный сополимер с выходом 70% и удельной вязкостью 0,6 дл/г.

Пример 4. По методике, аналогичной

удельная вязкость реакционной массы нарастает до 40 дл/г. После двукратного переосаждения получено 3,6 г (55%) эластичного каучукообразного сополимера.

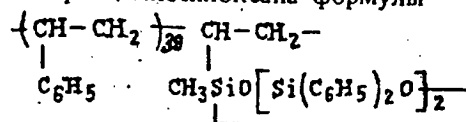
Пример 9. В прибор, аналогичный описанному в примере 1, помещают 0,35 г олигостиролкарбоциклосилоксана формулы



0,01 г H_2SO_4 (80%-ной концентрации) и 1,2 мл бензола. После 0,5 ч перемешивания при 85°C вводят 0,39 г тетраметилциклотетрасилоксана $(\text{CH}_3\text{SiHO})_4$ (смесь изомеров). Реакционную массу нагревают при той же температуре в течение 15 ч, удельная вязкость реакционной массы составила 0,33 дл/г. После двукратного переосаждения получен жидкий сополимер с выходом 43% от теоретического. В спектрах ЯМР полученного продукта имеются сигналы поглощения, характерные для следующих группировок: SiCH_3 (в области 0–2,0 м.д.), SiH (в области 4,6–4,8 м.д.), $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ (в области 3,0–4,5 м.д.), $-\text{C}_6\text{H}_5$ (в области 6,0–7,0 м.д.). Рассчитанное на основании данных ЯМР-спектроскопии содержание метилгидросилоксановых

звеньев CH_3SiHO в цепи сополимера составляет около 50 на каждое карбоциклосановое звено в цепи олигомера.

Пример 10. По методике, аналогичной приведенной в примере 1 и 2, из 0,21 г олигостиролкарбоциклосилоксана формулы



0,009 г гидроокиси калия, 0,70 г триметилтрифенилциклотрисилоксана $[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3$ 3,2 мл в растворе толуола после 13 ч нагревания при 130°C с выходом 52% получен эластичный каучукообразный сополимер с удельной вязкостью 0,36 дл/г.

Сополимеры, полученные в примерах 1–10, подвергают вулканизации. Вулканизацию проводят в форме при режимах горячей и холодной вулканизации, используя следующие ингредиенты, вес.ч.: сополимер 100, перекись дикумила 1,5 (горячая вулканизация), метилтриацетоксисилан 5,0 (холодная вулканизация).

Результаты термомеханического исследования полученных вулканизаторов представлены в таблице.

Опыт по примеру	Вулканизация	Показатели			
		Органосилоксановые блоки		Полистирольные блоки	
		Т. стеклования, $^\circ\text{C}$	Т. кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Т. стеклования, $^\circ\text{C}$	Т. разложения, $^\circ\text{C}$
1	Горячая 130–140 $^\circ\text{C}$	-118	-45	95	240
2	Холодная 20 $^\circ\text{C}$	-105	-40	95	235
3	Горячая 130–140 $^\circ\text{C}$	-115	-55	+120	245
4	Холодная +20 $^\circ\text{C}$	-110	—	+105	250
8	Холодная 20 $^\circ\text{C}$	-115	-47	+110	270

Наличие в вулканизатах нескольких температурных переходов, характерных как для полистирольных, так и для органосилоксановых блоков, свидетельствует о наличии блочной структуры макромолекул сополимеров.

Таким образом, способ согласно изобретению имеет значительные преимущества перед известным. Прежде всего, процесс не требует применения специальных мер защиты от кислорода воздуха и может быть произведен в срав-

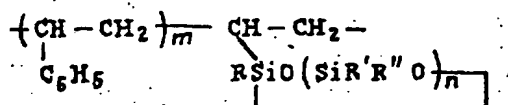
нительно простой аппаратуре. Согласно предлагаемому способу могут быть получены каучукоподобные продукты сополимеризации в широком диапазоне молекулярных масс и вязкости, полностью растворимые в обычных органических растворителях силосановых каучуков и выделяемые из растворов обычными методами. Поэтому данный способ может быть легко осуществлен на обычном оборудовании, используемом для получения полиорганосилоксановых каучуков без каких-либо дополнительных изменений технологической схемы и нет необходимости применения особых приемов, удорожающих производство.

Кроме того, поскольку ветвленность образующихся сополимеров определяется числом карбоксилосановых фрагментов в цепи используемого олигостиролкарбоциклоксилосана возникает возможность регулирования степени ветвленности и получения сополимеров различного строения и состава с заданным соотношением полистирольных и полисилоксановых блоков в макромолекулах сополимеров. Подобное строение образующихся сополимеров также облегчает вулканизацию этих продуктов методами горячей и холодной вулканизации. Способность к вулканизации открывает возможность получения резин с новыми ценными специальными свойствами, например с повышенной

окрашиваемостью, прочностью, масло- и бензостойкостью, адгезией к различным материалам.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения каучукоподобных сополимеров сополимеризацией органоциклоксилосанов в присутствии ионных инициаторов при нагревании в среде инертного органического растворителя, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и получения растворимых привитых сополимеров с регулируемой степенью прививки, проводят сополимеризацию олигостиролкарбоциклоксилосана общей формулы



где $m = 1-50$, $n = 2, 3$,

R, R', R'' — метил, фенил с диорганосилоксанами в соотношении (вес.%) 2,5 — 47,0 ; 53,0 — 97,5 соответственно и процесс проводят при 80-130°C.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 516712, кл. С 08 G 77/04, 1977 (прототип).

Редактор А. Соловьева

Составитель В. Комарова

Техред М. Кузьма

Корректор С. Шекмар

Заказ 7129/21

Тираж 549

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)